

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025558

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-170980

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.2001

(72)Inventor : CHO GENICH

(30)Priority

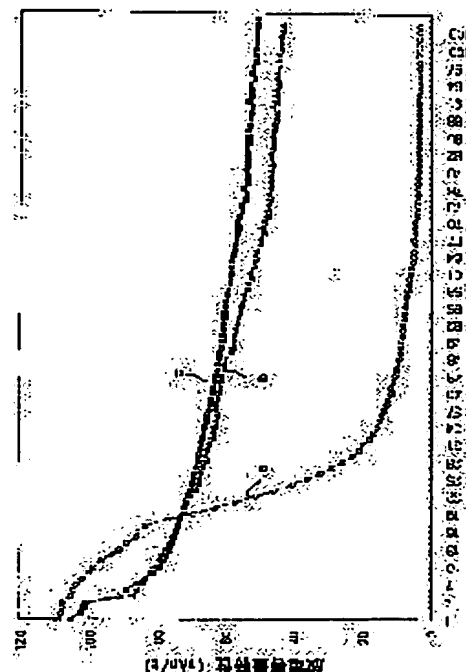
Priority number : 2000 200033297 Priority date : 16.06.2000 Priority country : KR

**(54) MANUFACTURING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a positive electrode active material for lithium secondary batteries which excels in initial capacity characteristics in high temperature and cycle-life characteristics, and moreover, can maintain the volume of the active material.

**SOLUTION:** A conductive macromolecule can be coated easily, moreover uniformly, by coating the conductive macromolecule in a state of a solution on the surface of a lithium compound metal oxide conventionally used as the positive electrode active material. The obtained positive electrode active material for lithium secondary batteries is excellent in electrochemical characteristics at a high temperature.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

20.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries including the process which is made to dissolve a conductive giant molecule in a solvent, manufactures a coating solution, and coats a lithium compound metallic oxide with said coating solution.

[Claim 2] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 that said coating process is carried out using a granulation machine or a spray dryer.

[Claim 3] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 chosen from the group which said conductive giant molecule becomes from polypyrrole, the poly aniline, the poly thiophene, polyacethylenes, these derivatives, and such mixture.

[Claim 4] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 3 that said conductive giant molecule is the polymer of the EMERARU DIN base or a doping condition.

[Claim 5] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 that said coating solution contains an electric conduction agent further.

[Claim 6] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 that said coating solution contains further an electric conduction agent and an ion conductivity polymer.

[Claim 7] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 6 chosen from the group which said ion conductivity polymer becomes from polyethylene oxide, propylene oxide, polyethylene glycols, these derivatives, the salt of those, and two mixture or more in these.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries excellent in the electrochemical property in detail about the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] A lithium secondary battery fills up with and manufactures the organic electrolytic solution or the polymer electrolytic solution between said positive electrodes and negative electrodes reversibly, using the matter in which insertion and desorption of a lithium ion are possible as a positive electrode and a negative electrode, and generates electrical energy by the oxidation when a lithium ion inserting / \*\*\*\*ing with a positive electrode and a negative electrode, and the reduction reaction.

[0003] a chalcogenide (chalcogenide) compound uses as positive active material, using the carbon system matter as a negative-electrode active material of a lithium secondary battery -- having -- \*\*\*\* -- as the example --  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , and  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) and  $\text{LiMnO}_2$ , are used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Recently, the conductive macromolecule is studied as new positive active material. However, in using only such a conductive giant molecule as positive active material, the intercalation (intercalation) / DIN TAKARESHON (deintercalation) reaction of the lithium ion which is the charge-and-discharge mechanism of a lithium secondary battery do not occur, but sediment (deposition) / phenomenon by which stripping (stripping) is carried out happens [ a lithium ion ] to a positive-electrode front face. There is a trouble which does not attain to the geometric capacity of the matter itself far by this.

[0005] In order to solve the trouble at the time of using only such a conductive giant molecule as positive active material independently, research which mixes and uses a lithium compound metallic oxide and a conductive giant molecule is advanced. There is a method of manufacturing the positive active material of the core shell (core-shell) type with which the conductive macromolecule was compounded on the front face of a lithium compound metallic oxide as a typical approach in such research. However,  $\lambda\text{-MnO}_2$  which was the process which compounds a macromolecule, and irreversible deformation of a compound metallic oxide, especially the manganese active material was carried out, and was formed in the front face of a compound metallic oxide oxidizes, and this approach has the trouble that the repeatability of capacitance characteristics, such as a poor initial capacity and cycle property instability, is not good.

[0006] It is in the object of this invention offering the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries of having solved the trouble mentioned above and having excelled in the electrochemical property.

[0007] Furthermore, it excels in the cycle-life property in an elevated temperature, and is in offering the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries that the volume of an active material is maintained.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, as a result of inquiring wholeheartedly, the conductive giant molecule was dissolved in the solvent, the coating solution was manufactured, and the manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries

including the process which coats a lithium compound metallic oxide with this coating solution was found out. [0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0010] This invention is the approach of coating with the conductive giant molecule of a solution condition the front face of the lithium compound metallic oxide used as positive active material for lithium secondary batteries. The 1st step of the production processes of this invention dissolves a conductive giant molecule in a suitable solvent, and manufactures a coating solution. It is desirable to use polypyrrole, the poly aniline, the poly thiophene, polyacetylenes, these derivatives, or such mixture as a conductive giant molecule used for this invention. As an example of the derivative of the poly thiophene, there are Pori (3-butyl thiophene -2, 5-diyl), Pori (3-hexyl thiophene -2, 5-diyl), Pori (3-octyl thiophene -2, 5-diyl), Pori (3-DESHIRU thiophene -2, 5 diyl), Pori (3-dodecyl thiophene -2, 5-diyl), etc.

[0011] If an usable conductive giant molecule is classified according to an electric condition in this invention, it can classify into the EMERARU DIN base (emeraldine base) condition or doping (redopping) condition of a giant molecule. The macromolecule of an EMERARU DIN base condition means the polymer of a neutral condition electrically. The giant molecule of an EMERARU DIN base condition can carry out the JIDO ping (dedopping) of the giant molecule doped with the polymerization of only a monomer, or doping material, and can manufacture it. The JIDO ping of the giant molecule of a doping condition can be easily carried out by washing, after adding the doped matter and the matter which can react. Under the water-solution ambient atmosphere with which doping material was diluted, the macromolecule of a doping condition carries out the polymerization of the monomer, and is manufactured. Moreover, after carrying out the JIDO ping of the giant molecule of a doping condition and making the giant molecule of an EMERARU DIN base condition, with doping material, it can dope again and can manufacture. Electrical conductivity and fusibility of the macromolecule of the doping condition which passed through such doping, the JIDO ping, and the re-doping process improve. It combines with the doping material which loses an electron, is "+" electrified, combining with doping material, and is "-" electrified, and the macromolecule of a doping condition exists in the state of neutrality electrically. If it is the matter "-" electrified in response to an electron from a macromolecule as doping material used for this invention, all will be usable and there will be no special limit. There is no constraint special also to the amount of the doping material used. There is lithium salt like lithium halide as a concrete example of doping material or an organic acid (orgaic acid) which has a long alkyl chain. As an example of the organic acid which has a long alkyl chain, there is alkylbenzene sulfonic acid, such as p-toluenesulfonic acid, benzenesulfonic acid, octyl benzenesulfonic acid, and dodecylbenzenesulfonic acid.

[0012] Moreover, although the polymer illustrated as a conductive macromolecule can also be used independently, it can use also with the blend with other macromolecules, such as a polymer (conductive polypyrrole shell formed on the doped polyurethane core binder) marketed as polypyrrole or polymer supported (trade name of Aldrich), and the copolymer gestalt of polyurethane and polyvinyl acetate. It is not necessarily restricted to the macromolecule which the class of macromolecule which can form a blend or a copolymer explained in full detail.

[0013] The conductive giant molecule used by this invention plays the role which electrical conductivity is excellent in and it not only makes excellent adhesive strength between an active material or an electric conduction agent, and a binder, but prevents the active material degradation phenomenon in an elevated temperature etc. In the case of a manganese system active material, an elevated-temperature degradation phenomenon and an elevated-temperature volume dilatation phenomenon can be prevented especially.

[0014] Although the organic solvent or water like chloroform or m-cresol as a solvent used at the time of manufacture of a coating solution can be used, if only a conductive macromolecule is dissolved well, there is no special limit.

[0015] The coating solution containing the conductive giant molecule of this invention can add an electric conduction agent and an ion conductivity polymer. As an electric conduction agent used for this invention, there are not a graphite system electric conduction agent, a carbon system electric conduction agent, etc., and it is not necessarily specially restricted to this. as the example of said graphite system electric conduction agent -- KS 6 (product of Timcal) -- it is -- as the example of a carbon system electric conduction agent -- super one -- P (product of an MMM company), KETCHIEN black (ketchen black), and DIN -- a turnip -- there are a rack (denka black), acetylene black, carbon black, etc. As an example of the ion conductivity polymer used for this

invention, polyethylene oxide, propylene oxide, a polyethylene glycol, its derivative, or two or more sorts of such mixture exist. The salt gestalt of said polymer is also usable and the mixture of the salt of a polymer or a polymer and an organic solvent can also be used preferably.

[0016] When coating a lithium compound metallic-oxide front face with a coating solution in this invention, since it is [ control of a coating condition ] dramatically easier to use the equipment which can coat homogeneity with a conductive polymer solution on the front face of a lithium compound metallic oxide, it is desirable. If there is a granulation machine (agglomerator) or a spray dryer (spray dryer) as an example of such equipment and a coating solution can be applied to the front face of oxide powder, it is usable with any equipments. When using said equipment, it is desirable to optimize service conditions, such as an input, charge temperature (inlet temperature), a floating air content (fluidizing air volume), a solution speed of supply, rotational speed (RPM), and the volume of atomizing air (spray air volume), with the capacity of equipment.

[0017] As for the content of the giant molecule by which coating was carried out, it is desirable that it is 1 thru/or 30 mass % to a lithium metallic oxide, and it is still more desirable that it is 1 thru/or 10 mass %. As for the content of an electric conduction agent, it is desirable that it is 0.1 thru/or 10 mass % to a lithium metallic oxide, and, as for the content of an ion conductivity polymer, it is desirable that it is 0.1 thru/or 5 mass %.

[0018] In the lithium compound metallic oxide by which coating was carried out, the thickness of a coating layer has 0.1 thru/or desirable 1 micrometer. If the thickness of a coating layer is smaller than 0.1 micrometers, the coating effectiveness, i.e., the improvement in a life in an elevated temperature, is not expectable, and when larger than 1 micrometer, there is a problem on which insertion/desorption to the positive-electrode oxide of a lithium ion are not smoothly carried out, but initial capacity decreases.

[0019] It is usable in all the lithium compound metallic oxides generally used with a lithium secondary battery as a lithium compound metallic oxide used by this invention, and the following chemical formula 1 thru/or the compound of 9 can be used as the typical example. Especially, the following chemical formula 1 thru/or the manganese compound of 4 are desirable.

[0020]

[Formula 1] [Chemical formula 1]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'\text{yA}_2$  [chemical formula 2]  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'\text{yO}_2\text{-zAz}$  [chemical formula 3]  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4\text{-zAz}$  [chemical formula 4]  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-yM}'\text{yA}_4$  [chemical formula 5]  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{-yM}''\text{yA}_2$  [-- a chemical formula -- six --] --  $\text{Li}_x\text{MO}$  -- two -  $\text{zAz}$  -- [-- a chemical formula -- seven --] --  $\text{Li}_x\text{Ni}$  -- one -  $\text{yCoyO}$  -- two -  $\text{zAz}$  -- [-- a chemical formula -- eight --] --  $\text{Li}_x\text{Ni}$  -- one -  $\text{y-zCoyM}$  -- ' -- ' --  $\text{zA}$  -- alpha -- [-- a chemical formula -- nine --] --  $\text{Li}_x\text{Ni}$  -- one -  $\text{y-zMnyM}'\text{zA}$  -- alpha (by said formula) It is  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ , and  $0 < \alpha \leq 2$ . M is nickel or Co. M' aluminum, nickel, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, They are one or more elements chosen from the group which consists of No and Lr. M'' aluminum, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, it is one or more elements chosen from the group which consists of Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, and Lr, and A is an element chosen from the group which consists of O, F, S, and P.

[0021]

[Example] Hereafter, the desirable example and the example of a comparison of this invention are indicated. However, it does not pass over the following example in the one desirable example of this invention, and this invention is not necessarily restricted to the following example.

[0022] (Example 1) The polypyrrole / polyurethane blend of a doping condition were dissolved in distilled water, and the coating solution was manufactured. The content of polypyrrole/polyurethane was 1wt% on the basis of the lithium metallic oxide. The coating solution and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  which were manufactured were supplied to the granulation machine, and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  to which coating of polypyrrole/the polyurethane was carried out was manufactured.

[0023] (Example 2) The poly aniline of a doping condition was dissolved in chloroform, and the coating solution was manufactured. The content of the poly aniline was 1wt% on the basis of the lithium metallic oxide. The coating solution and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  which were manufactured were supplied to the granulation machine, and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  to which coating of the poly aniline was carried out was manufactured.

[0024] (Example 3) The poly aniline of an EMERARU DIN base condition was dissolved in chloroform, and the coating solution was manufactured. The content of the poly aniline was 1wt% on the basis of the lithium metallic oxide. The manufactured coating solution and  $\text{LiMnO}_2$  were supplied to the spray dryer, and  $\text{LiMnO}_2$

to which coating of the poly aniline was carried out was manufactured.

[0025] (Example 4) Super P (product of an MMM company) was dissolved in m-cresol as the poly aniline in the condition of having been re-doped with dodecylbenzenesulfonic acid, and the coating solution was manufactured. The content of super P was 1wt% respectively on the basis of the lithium metallic oxide as the poly aniline. The coating solution and LiMn 2O<sub>4</sub> which were manufactured were supplied to the granulation machine, and LiMn 2O<sub>4</sub> by which coating of super P was carried out to the poly aniline was manufactured.

[0026] (Example 5) the poly aniline in the condition of having been re-doped with dodecylbenzenesulfonic acid, and super one -- P (product of an MMM company) and polyethylene oxide were dissolved in m-cresol, and the coating solution was manufactured. The content of the poly aniline, Supermarket P, and polyethylene oxide was 1wt% respectively on the basis of the lithium metallic oxide. The coating solution and LiMn 2O<sub>4</sub> which were manufactured were supplied to the granulation machine, and LiMn 2O<sub>4</sub> to which coating of the poly aniline, Supermarket P, and the polyethylene oxide was carried out was manufactured.

[0027] (Example 1 of a comparison) The front face of LiMn 2O<sub>4</sub> was made to carry out the polymerization of the pyrrole monomer, and the positive active material for lithium secondary batteries was manufactured.

[0028] (Example 2 of a comparison) LiMn 2O<sub>4</sub> was used as positive active material for lithium secondary batteries.

[0029] The lithium secondary coin cell was manufactured by the usual approach using the positive active material manufactured by said examples 1-5 and the examples 1-2 of a comparison. The cycle-life property in ordinary temperature was measured to the coin cell containing the positive active material of an example 1 and the example 2 of a comparison, and the result was shown in drawing 1 . As shown in drawing 1 , it turns out that the cell (b) using the positive active material of an example 1 excels the cell (a) using the positive active material of the example 2 of a comparison in the cycle-life property in ordinary temperature.

[0030] The cycle-life property in an elevated temperature was measured to the coin cell containing the positive active material of an example 1, an example 5, and the example 2 of a comparison, and the result was shown in drawing 2 . It turns out that the elevated-temperature (60 degrees C) cycle-life property of the coin cell (b, c) which contains the positive active material of the examples 1 and 5 of this invention compared with the cell (a) using the positive active material of the example 2 of a comparison is more excellent.

[0031]

[Effect of the Invention] The manufacture approach of the positive active material for lithium secondary batteries of this invention is the approach of coating with a conductive giant molecule the front face of the lithium compound metallic oxide conventionally used as positive active material in the solution condition, is easy coating and can coat homogeneity with a conductive giant molecule. The manufactured positive active material is especially excellent in the electrochemical property in an elevated temperature.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

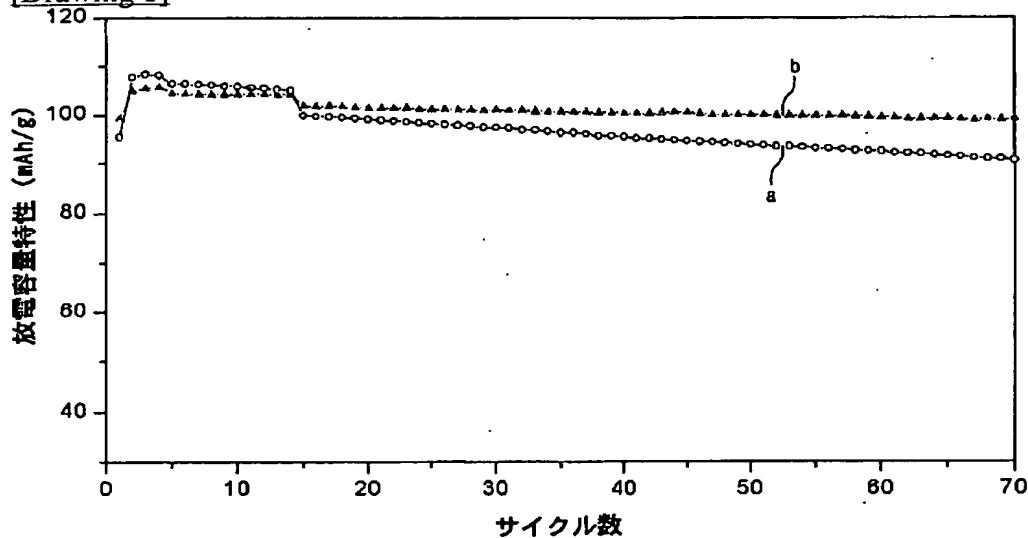
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

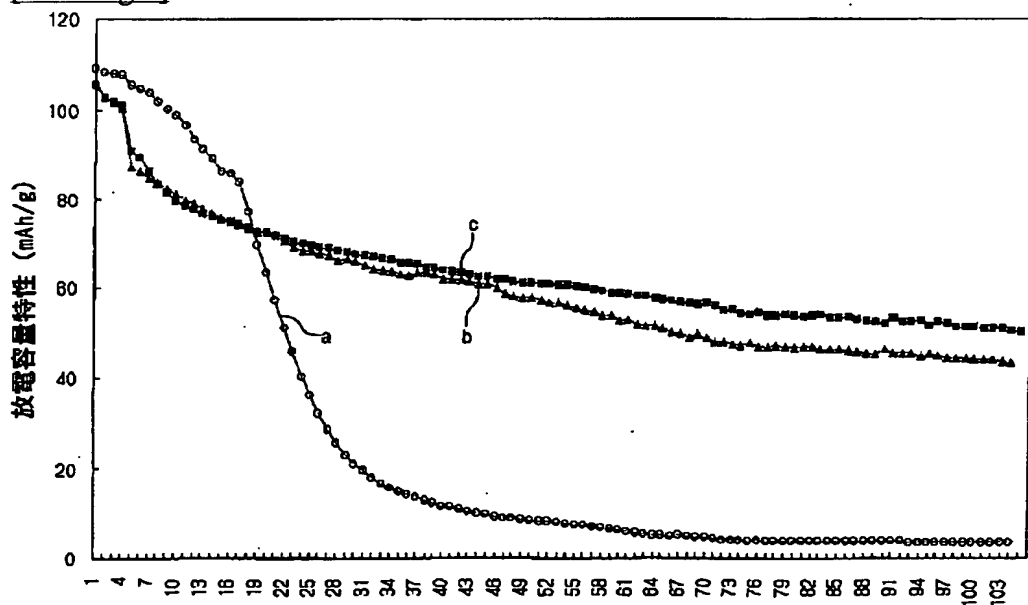
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

3/11

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-25558

(P 2 0 0 2 - 2 5 5 5 8 A)

(43)公開日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラト* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5H029
4/02		4/02	C 5H050
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

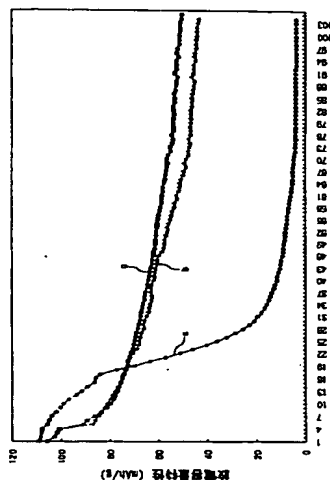
(21)出願番号	特願2001-170980(P2001-170980)	(71)出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞57 5番地
(22)出願日	平成13年6月6日(2001. 6. 6)	(72)発明者	丁 元 一 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31)優先権主張番号	2 0 0 0 - 3 3 2 9 7	(74)代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)
(32)優先日	平成12年6月16日(2000. 6. 16)	Fターム (参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 CJ08 CJ15 CJ28 DJ08 EJ04 EJ13 5H050 AA05 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 DA10 EA08 EA10 EA23 FA18 GA10 GA22
(33)優先権主張国	韓国 (K R)		

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高温での初期容量特性及びサイクル寿命特性に優れ、しかも活物質の体積が維持されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することである。

【解決手段】 従来正極活物質として用いたリチウム複合金属酸化物の表面に伝導性高分子を溶液状態でコーティングすることにより、伝導性高分子を容易に、しかも均一にコーティングすることができ、得られたリチウム二次電池用正極活物質は高温での電気化学的特性に優れている。



FP03-0354 -0000-TR
04.1.27
SEARCH REPORT



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 伝導性高分子を溶媒に溶解させてコーティング溶液を製造し、前記コーティング溶液でリチウム複合金属酸化物をコーティングする工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記コーティング工程が造粒器または噴霧乾燥器を用いて実施される、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記伝導性高分子がポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、これらの誘導体及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記伝導性高分子が、エメラルディンベースまたはドーピング状態のポリマーである、請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記コーティング溶液が導電剤をさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 前記コーティング溶液が、導電剤及びイオン伝導性ポリマーをさらに含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記イオン伝導性ポリマーがポリエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、これらの誘導体、その塩及びこれらの中の2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項6に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関し、詳しくは電気化学的特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は可逆的にリチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質を正極及び負極として用い、前記正極と負極との間に有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造し、リチウムイオンが正極及び負極で挿入/脱離される時の酸化、還元反応によって電気エネルギーを生成する。

【0003】 リチウム二次電池の負極活物質としては炭素系物質を用い、正極活物質としてはカルコゲナイド(chalcogenide)化合物が用いられており、その例として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$  などの複合金属酸化物が用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 最近、新たな正極活物質として伝導性高分子が研究されている。しかし、このような伝導性高分子だけを正極活物質として用いる場合

には、リチウム二次電池の充放電メカニズムであるリチウムイオンのインターカレーション(intercalation)/ディインターカレーション(deintercalation)反応が起こらず、リチウムイオンが正極表面に沈積(deposition)/ストリッピング(striping)される現象が起こる。これによって物質自体の理論容量にはるかに及ばない問題点がある。

【0005】 このような伝導性高分子だけを単独で正極活物質として用いた場合の問題点を解決するために、リチウム複合金属酸化物と伝導性高分子とを混合して用いる研究が進められている。このような研究の中の代表的な方法として、リチウム複合金属酸化物の表面で伝導性高分子が合成されるようにしたコア-シェル(core-shell)タイプの正極活物質を製造する方法がある。しかし、この方法は複合金属酸化物の表面に高分子を合成する工程で、複合金属酸化物、特にマンガン活物質が非可逆変形され、形成された $\lambda\text{-MnO}_2$ が酸化し、初期容量不良及びサイクル特性不安定など容量特性の再現性がよくないという問題点がある。

【0006】 本発明の目的は上述した問題点を解決し、電気化学的特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0007】 更に、高温でのサイクル寿命特性に優れ、活物質の体積が維持されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため鋭意研究を行った結果、伝導性高分子を溶媒に溶解してコーティング溶液を製造し、このコーティング溶液でリチウム複合金属酸化物をコーティングする工程を含むリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を見いだした。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質として用いられるリチウム複合金属酸化物の表面を溶液状態の伝導性高分子でコーティングする方法である。本発明の製造工程のうち第1段階は、伝導性高分子を適当な溶媒に溶解してコーティング溶液を製造する。本発明に用いられる伝導性高分子としてはポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、これらの誘導体またはこれらの混合物を用いるのが好ましい。ポリチオフェンの誘導体の例としてはポリ(3-ブチルチオフェン-2, 5-ジイル)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)、ポリ(3-オクチルチオフェン-2, 5-ジイル)、ポリ(3-デシルチオフェン-2, 5-ジイル)、ポリ(3-ドデシルチオフェン-2, 5-ジイル)などがある。

【0011】 本発明において使用可能な伝導性高分子を

電気的な状態によって分類すると、高分子のエメラルディンベース (emeraldine base) 状態またはドーピング (redopping) 状態に分類することができる。エメラルディンベース状態の高分子は電気的に中性状態のポリマーを意味する。エメラルディンベース状態の高分子はモノマーのみの重合、或いはドーピング物質でドーピングされた高分子をジドーピング (dedopping) して製造することができる。ドーピング状態の高分子のジドーピングは、ドーピングされた物質と反応することができる物質を添加した後に洗浄することで容易に実施することができる。ドーピング状態の高分子はドーピング物質が希釈された水溶液雰囲気下でモノマーを重合して製造される。また、ドーピング状態の高分子をジドーピングしてエメラルディンベース状態の高分子を作った後、ドーピング物質で再びドーピングして製造することができる。このようなドーピング、ジドーピング及び再ドーピング過程を経たドーピング状態の高分子は、電気伝導性と可溶性とが向上する。ドーピング状態の高分子は、ドーピング物質と結合しながら電子を失って“+”電荷をおび、“-”電荷をおびるドーピング物質と結合して電気的に中性状態で存在する。本発明に用いられるドーピング物質としては高分子から電子を受けて“-”電荷をおびる物質であればいずれも使用可能であり、特別な制限はない。ドーピング物質の使用量にも特別な制約はない。ドーピング物質の具体的な例としてはハロゲン化リチウムのようなリチウム塩、または長いアルキル鎖を有する有機酸 (organic acid) がある。長いアルキル鎖を有する有機酸の例としては、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などのようなアルキルベンゼンスルホン酸がある。

【0012】また、伝導性高分子として例示されたポリマーを単独で用いることもできるが、ポリピロールまたは polymer supported (Aldrich社の商品名) として市販されるポリマー (ドーピングされたポリウレタンコアバインダー上に形成された導電性ポリピロールシェル) などの他の高分子とのブレンド及びポリウレタンとポリビニルアセテートとのコポリマー形態でも用いることができる。ブレンドまたはコポリマーを形成することができる高分子の種類が詳述した高分子に限られるわけではない。

【0013】本発明で用いる伝導性高分子は電気伝導度が優れていて活物質または導電剤とバインダーとの間の接着力を優秀にするだけでなく、高温での活物質劣化現象などを防止する役割を果たす。特にマンガン系活物質の場合、高温劣化現象及び高温体積膨張現象を防止することができる。

【0014】コーティング溶液の製造時に用いられる溶媒としてはクロロホルムまたはm-クレゾールのような

有機溶媒または水を用いることができるが、伝導性高分子がよく溶解されさえすれば特別な制限はない。

【0015】本発明の伝導性高分子を含むコーティング溶液は、導電剤及びイオン伝導性ポリマーを添加することができる。本発明に用いる導電剤としては黒鉛系導電剤、カーボン系導電剤などがあり、特別にこれに限られるわけではない。前記黒鉛系導電剤の例としてはKS6 (Timcal社の製品) があり、カーボン系導電剤の例としてはスーパーP (MMM社の製品)、ケッチェンブラック (kitchen black)、デンカブラック (denka black)、アセチレンブラック、カーボンブラックなどがある。本発明に用いるイオン伝導性ポリマーの例としてはポリエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ポリエチレングリコール、その誘導体、またはこれらの2種以上の混合物がある。前記ポリマーの塩形態も使用可能で、ポリマーまたはポリマーの塩と有機溶媒との混合物も好ましく用いることができる。

【0016】本発明においてコーティング溶液でリチウム複合金属酸化物表面をコーティングする場合、伝導性高分子溶液をリチウム複合金属酸化物の表面に均一にコーティングすることができる装置を用いる方が、コーティング状態のコントロールが非常に容易であるので好ましい。このような装置の例としては造粒器 (agglomerator) または噴霧乾燥器 (spray dryer) があり、酸化物粉末の表面にコーティング溶液が塗布できるものであればいかなる装置でも使用可能である。前記装置を用いる場合、装置の容量によって投入量、投入温度 (inlet temperature)、流動空気量 (fluidizing air volume)、溶液供給速度、回転速度 (RPM)、噴霧空気量 (spray air volume) などのような運転条件を最適化するのが好ましい。

【0017】コーティングされた高分子の含量は、リチウム金属酸化物に対して1乃至30質量%であるのが好ましく、1乃至10質量%であるのがさらに好ましい。導電剤の含量はリチウム金属酸化物に対して0.1乃至10質量%であるのが好ましく、イオン伝導性ポリマーの含量は0.1乃至5質量%であるのが好ましい。

【0018】コーティングされたリチウム複合金属酸化物においてコーティング層の厚さは0.1乃至1 $\mu$ mが好ましい。コーティング層の厚さが0.1 $\mu$ mより小さいとコーティング効果、つまり、高温での寿命向上が期待できず、1 $\mu$ mより大きいとリチウムイオンの正極酸化物への挿入/脱離が円滑に行われず初期容量が減少する問題がある。

【0019】本発明で用いられるリチウム複合金属酸化物としては、リチウム二次電池で一般に用いられるリチウム複合金属酸化物の全てを使用可能であり、その代表的な例として下記の化学式1乃至9の化合物を用いるこ

とができる。特に、下記の化学式1乃至4のマンガン化合物が好ましい。

【0020】

【化1】【化学式1】

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_z$

【化学式2】

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

【化学式3】

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

【化学式4】

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{M}'_y\text{A}_z$

【化学式5】

$\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}'_y\text{A}_z$

【化学式6】

$\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$

【化学式7】

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

【化学式8】

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_z$

【化学式9】

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{A}_z$

(前記式で、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < \alpha \leq 2$ であり、MはNiまたはCoであり、M'はAl、Ni、Co、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、M''はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、Sr、V、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択される元素である。)

【0021】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし下記の実施例は本発明の好ましい一実施例にすぎず、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0022】(実施例1) ドーピング状態のポリピロール/ポリウレタンブレンドを蒸留水に溶解させてコーティング溶液を製造した。ポリピロール/ポリウレタンの含量はリチウム金属酸化物を基準に1wt%であった。製造されたコーティング溶液と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を造粒器に投入し、ポリピロール/ポリウレタンがコーティングされた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。

【0023】(実施例2) ドーピング状態のポリアニリンをクロロホルムに溶解させてコーティング溶液を製造

した。ポリアニリンの含量はリチウム金属酸化物を基準に1wt%であった。製造されたコーティング溶液と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を造粒器に投入し、ポリアニリンがコーティングされた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。

【0024】(実施例3) エメラルディンベース状態のポリアニリンをクロロホルムに溶解させてコーティング溶液を製造した。ポリアニリンの含量はリチウム金属酸化物を基準に1wt%であった。製造されたコーティング溶液と $\text{LiMnO}_2$ を噴霧乾燥器に投入し、ポリアニリンがコーティングされた $\text{LiMnO}_2$ を製造した。

【0025】(実施例4) ドデシルベンゼンスルホン酸で再ドーピングされた状態のポリアニリンとスーパーP(MMM社の製品)とをm-クレゾールに溶解させてコーティング溶液を製造した。ポリアニリンとスーパーPとの含量はリチウム金属酸化物を基準に各々1wt%であった。製造されたコーティング溶液と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とを造粒器に投入し、ポリアニリンとスーパーPとがコーティングされた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。

【0026】(実施例5) ドデシルベンゼンスルホン酸で再ドーピングされた状態のポリアニリン、スーパーP(MMM社の製品)及びポリエチレンオキシドをm-クレゾールに溶解させてコーティング溶液を製造した。ポリアニリン、スーパーP及びポリエチレンオキシドの含量はリチウム金属酸化物を基準に各々1wt%であった。製造されたコーティング溶液と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とを造粒器に投入し、ポリアニリン、スーパーP及びポリエチレンオキシドがコーティングされた $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。

【0027】(比較例1)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面にピロールモノマーを重合させてリチウム二次電池用正極活物質を製造した。

【0028】(比較例2)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をリチウム二次電池用正極活物質として用いた。

【0029】前記実施例1~5及び比較例1~2によって製造された正極活物質を用いて通常の方法でリチウム二次コイン電池を製造した。実施例1と比較例2との正極活物質を含むコイン電池に対して常温でのサイクル寿命特性を測定してその結果を図1に示した。図1に示したように、比較例2の正極活物質を用いた電池(a)より実施例1の正極活物質を用いた電池(b)が常温でのサイクル寿命特性が優れていることが分かる。

【0030】実施例1、実施例5及び比較例2の正極活物質を含むコイン電池に対して高温でのサイクル寿命特性を測定してその結果を図2に示した。比較例2の正極活物質を用いた電池(a)に比べて本発明の実施例1と5の正極活物質を含むコイン電池(b、c)の高温(60℃)サイクル寿命特性がより優れていることが分かる。

【0031】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用正極活物質

7

の製造方法は、従来正極活物質として用いたリチウム複合金属酸化物の表面に伝導性高分子を溶液状態でコーティングする方法であって、コーティングが容易で、伝導性高分子を均一にコーティングすることができる。製造された正極活物質は特に高温での電気化学的特性が優れている。

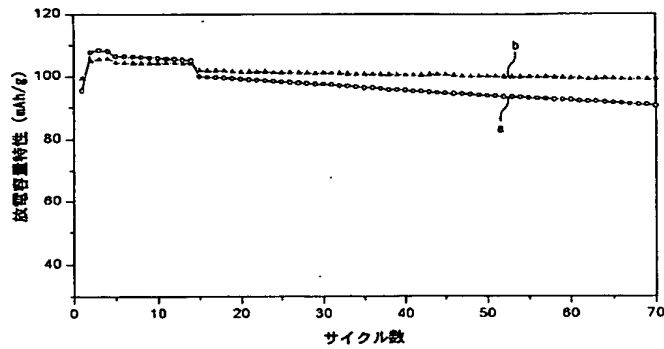
【図面の簡単な説明】

8

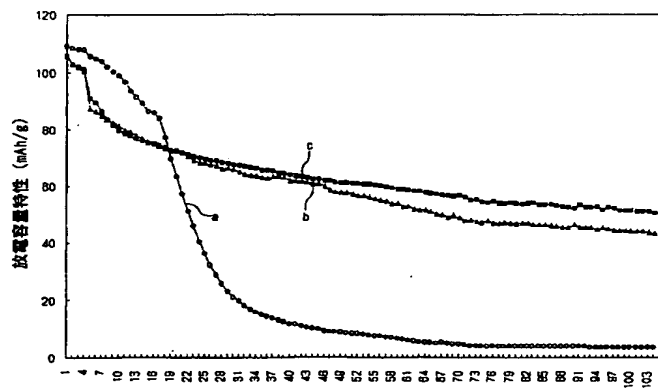
【図1】本発明の実施例及び比較例の正極活物質を含むリチウム二次電池の常温でのサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例及び比較例の正極活物質を含むリチウム二次電池の高温でのサイクル寿命特性を示したグラフである。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**